

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002509915

WPI Acc No: 1980-27938C/198016

**9-Vinyl-anthracene cpds. prepn. - by reacting a
9-anthryl-methyl-dialkyl-phosphonate cpd. and an aldehyde in strongly
alkaline soln. or dispersion**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 54151955	A	19791129				198016 B
JP 87016934	B	19870415				198718

Priority Applications (No Type Date): JP 7857962 A 19780516

Abstract (Basic): JP 54151955 A

Prepn. of 9-vinyl-anthracene cpds. of formula (II) where R2 is H
halogen or cyano, dialkylamino, alkyl, alkoxy or an aromatic residual
gp. substd. by nitro gp. or a hetero ring residual gp. such as
N-ethylcarbazolyl gp.; and X is H or halogen, is described. Process
comprises dispersing or dissolving a strongly basic alkali cpd. in a
solvent, and adding to the dispersion or the soln. 9-anthrylmethyl
dialkylphosphonate formula (I), (where R1 is 1-4C alkyl), and a soln.
of aldehyde of formula R2CHO.

The prod. obtd. is of high purity, and the cost of prodn. is low.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—151955

⑪Int. Cl.²
C 07 C 15/20
C 07 C 25/26
C 07 C 43/20
C 07 C 79/10
C 07 C 87/62
C 07 C 121/60
C 07 D 209/86
G 03 G 5/06

識別記号 ⑫日本分類
16 D 51
16 E 333
103 K 111
1 0 1
1 0 2

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)11月29日
6956—4H
7330—4H 発明の数 1
7731—4H 審査請求 未請求
7457—4H
7118—4H
7731—4H
7242—4C
7381—2H
7381—2H

(全 7 頁)

⑭9-スチリルアントラセン及びその関連化合物の製造方法

⑯発明者 橋本充

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

⑰特 願 昭53—57962

⑱出 願 人 株式会社リコー

⑲出 願 昭53(1978)5月16日

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

⑳発明者 佐々木正臣

⑳代理人 弁理士 月村茂 外1名
最終頁に続く

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

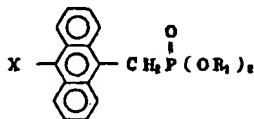
明 細 書

1. 発明の名称

9-スチリルアントラセン及び
その関連化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 強塩基性アルカリ化合物を溶媒中に充分、
分散又は溶解せしめ、この分散液又は溶液中
に、一般式Ⅰ



(但し、Xは水素又はハロゲン、R₁は炭素
数1～4の低級アルキル基を表わす。)

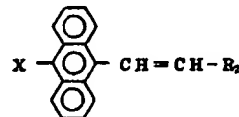
で示される9-アントリルメチルホスホン酸
ジアルキル及び一般式Ⅱ



(但し、R₂は非置換、又はハロゲン、シア
ノ基、ジアルキルアミノ基、アルキル基、
アルコキシ基もしくはニトロ基で置換さ

れた芳香族残基またはN-エチルカルバゾ
リル基等のヘテロ環残基を表わす。)

で示されるアルデヒドの溶液を添加し、反応
させることを特徴とする一般式Ⅲ



(但し、X及びR₂は前述の通り)

で示される9-スチリルアントラセン及びそ
の関連化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は9-スチリルアントラセン及びその
関連化合物の改良製造法に関する。

9-スチリルアントラセン及びその関連化合
物は光導電性物質として有用であるが、溶媒に
不溶又は難溶な不純物の存在しないことが不可
欠である。これは感光体の作成時に感光層形成
用の樹脂溶液中にこのような不純物が残存する
と、得られる感光体の静電特性に悪影響を及ぼ
すばかりでなく、感光層の結晶化を誘発し露光

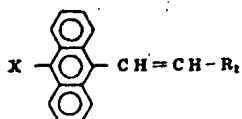
時の光の透過を妨げるため、キャリアーの発生効率が落ち、耐久性までも損なう恐れがあるからである。

一方、本発明者らは先に特開昭51-94829号及び同51-98260号において、9-スチリルアントラセン及びその関連化合物の製造法として9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルとアルデヒドとをNaOH, *tert*-C₄H₉OKのような強塩基性アルカリ化合物の存在下に溶媒中で反応させる方法を提案した。しかしこの方法、即ち9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルと強塩基性アルカリ化合物の溶液又は分散液中にアルデヒドを添加する方法は副生物の生成が避け難く、しかもこの副生物は溶媒に難溶であるために精製操作を繰返しても除去がきわめて困難であつた。これは先に述べたように感光板の作成時に大きな問題となる。

本発明の第一の目的は以上の欠点を除去し、不溶性又は難溶性の副生物を生成しない9-スチリルアントラセン及びその関連化合物の製造

- 3 -

で示されるアルデヒドの溶液を添加し、反応させることを特徴とする一般式Ⅰ



(但し、X及びR₁は前述の通り)

で示される9-スチリルアントラセン及びその関連化合物を製造する方法である。

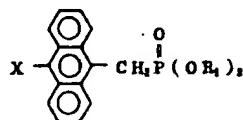
本発明者らは前記提案方法で生じる溶媒に不溶又は難溶の副生物及びその生成原因について検討した結果、この副生物はα,β-ビス(アントリル-9)エチレンであり、9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルの一部がまず強塩基性アルカリ化合物と錯塩を作り、これに残部の9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルが攻撃することにより、ジアルキルホスファイトが脱離した結果生じることを見出した。そこで原料系、即ち一般式Ⅰで表わされる9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル、一般式Ⅱで表わされるアルデヒド及び強塩基性アルカリ

- 5 -

法を提供することである。

本発明の第二の目的は高純度、高収率で9-スチリルアントラセン及びその関連化合物を製造する方法を提供することである。

即ち本発明方法は強塩基性アルカリ化合物を溶媒中に充分、分散又は溶解せしめ、この分散液又は溶液中に一般式Ⅰ



(但し、Xは水素又はハロゲン、R₁は炭素数1~4の低級アルキル基を表わす。)

で示される9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル及び一般式Ⅱ



(但し、R₂は非置換又はハロゲン、シアノ基、ジアルキルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基もしくはニトロ基で置換された芳香族残基又はN-エチルカルバゾリル基等のヘテロ環残基を表わす。)

- 4 -

化合物の添加順序を前述のように強塩基性アルカリ化合物に一般式Ⅰの化合物及び一般式Ⅱの化合物を加えるという順序にしたところ、前記副反応が抑えられ、高純度、高収率で目的化合物が得られることを見出した。本発明はこのような知見に基づいて達成されたものである。

本発明方法を更に詳しく説明すると、原料化合物である一般式Ⅰの9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキルは亜リン酸トリアルキルと、対応するハロメチル化合物とを、直接、或いはトルエンなどの不活性溶媒中で間接的に加熱することにより容易に製造される。ここで亜リン酸トリアルキルのアルキルとしては炭素数4以下のアルキル基、特にメチル基、エチル基などが好ましい。

反応溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、

- 6 -

ジオキサン等のアルコール及びエーテル類、その他、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。中でも極性溶媒、例えばジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドが特に適している。

反応温度は1)使用する溶媒の反応成分、特に強塩基性アルカリ化合物に対する安定性、2)縮合成分(一般式Ⅰ及びⅡの化合物)の反応性、3)前配アルカリ化合物の溶媒中における縮合剤としての反応性によつて広範囲に選択することができる。例えば極性溶媒を用いる時は実際には10~100℃、好ましくは20~60℃である。しかし反応時間の短縮又は活性の低い縮合剤を使用する時は更に高い温度(最大180℃)でもよい。従つて極性溶媒の場合、反応温度は基本的には10~180℃の範囲である。

強塩基性アルカリ化合物としてはアルカリ金属の水酸化物、アミド又はアルコラート(好ましくは1~4個の炭素原子を含むアルコールのアルコラート)があるが、経済的な理由からリ

- 7 -

に、色素や電子受容性物質と組合せて増感することもできる。また結着剤溶液に溶解し、光導電性顔料-結着剤、又は光導電性顔料蒸着のキャリヤー発生層上に塗布してキャリヤー移動層として用いることができる。

以下、実施例に基づき本発明を説明する。

実施例 1

カリウムt-ブトキシド25.6g(0.288モル)をN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFという)100ml中、室温で充分に攪拌分散した後、この分散液中にジエチル-9-アントリルメチルホスホネート50.0g(0.152モル)及びp-ジメチルアミノベンズアルデヒド22.7g(0.152モル)をDMF90ml中に溶解した溶液を、窒素下、微しく攪拌しながら、反応温度が40℃を超えないように徐々に低下終了後、更に室温で3時間攪拌した後、酢酸で内容物を中和し、約100mlのメタノールで希釈した。析出した結晶を分別し、水洗、乾燥した。収量45.2g(91.9%)、融点179.0~

- 9 -

開昭54-151955(3)

ナウム、ナトリウム及びカリウムの水酸化物、アミド又はアルコラートが好ましい。

一般式Ⅰの9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル及び一般式Ⅱのアルデヒドの使用量は通常、化学量論量である。また強塩基性アルカリ化合物の使用量は前記2)及び3)項によつて変化するが、一般式Ⅰの9-アントリルメチルホスホン酸ジアルキル1モルに対し通常は1~5モル倍量、好ましくは1~3モル倍量である。

本発明方法で得られる一般式Ⅲで示される9-ステリルアントラセン及びその関連化合物は光導電性物質として有用なものであり、有機光導電性材料として代表的なポリ-N-ビニルカルbazolに比べて光導電性において優れており、光導電性物質として不可欠な高純度のものが得られ、入手し易い原料から容易に合成できるので、コストの面からも有利である。このような利点を有する化合物は電子写真感光体、画像形成素子等に利用されるが、電子写真感光体に用いる場合には他の有機光導電性物質と同様

- 8 -

180.5℃。薄層クロマトグラフィー(シリカ、展開溶媒;ベンゼン)により α,β -ビス(アントリル-9)エチレンの副生は認められなかった。

粗製品をn-ブタノールから再結晶して黄色針状結晶で、融点179.5~180.5℃の9-(4-ジメチルアミノステリル)アントラセンの純品を得た。

元素分析値($C_{24}H_{21}N$ として)

	C	H	N
計算値(%)	89.12	6.55	4.30
実験値(%)	89.14	6.54	4.32

赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)

δ trans (CH=CH) 960 cm^{-1}

実施例 2

ナトリウムエテラート15.5g(0.228モル)をDMF120ml中に室温で充分攪拌、分散した後、この分散液中に10-ブromo-9-アントリルメチルホスホネートジエチル51.9g(0.152モル)及びp-ジエチルアミノベン

- 10 -

赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法)

 δ trans (CH=CH) 960 cm^{-1}

実施例3~12

実施例1のp-ジメチルアミノベンズアルデヒドの代りに下記表に列挙するアルデヒド、溶媒、強塩基性アルカリ化合物及び反応温度を用いた他は実施例1と同じ方法で、副生物を生成することなく、同表に示すアントラセン化合物を得た。得られた化合物の収率、融点、元素分析値及び赤外線吸収スペクトルの特性吸収(KBr錠剤法)を併記した。


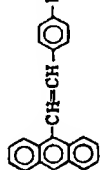




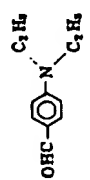
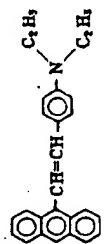


(以下余白)

ズアルデヒド26.9g(0.152モル)をDMF 100mlに溶解した溶液を、室温下激しく攪拌しながら、反応温度が60℃を越えないように滴下した。滴下終了後、更に室温で4時間攪拌し、ついで酢酸で内容物を中和し、約100mlのメタノールで希釈した。析出した結晶を濾別し、水洗、乾燥した。収量56.2g(85.9%)、融点159.5~161.0℃。薄層クロマトグラフィー(シリカ、展開溶媒;ベンゼン)により α,β -ビス(10-ブromoアントリル-9)エチレンの副生は認められなかった。

粗製品を酢酸エチルから再結晶して赤橙色ブリズム状結晶で、融点161.5~162.5℃の10-ブromo-9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセンの純品を得た。

元素分析 ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{NBr}$ として)

	C	H	N	Br
計算値(%)	72.55	5.63	3.26	18.56
実測値(%)	72.61	5.63	3.26	18.50

実施例 No.	アルデヒド	反応 溶媒	反応 温度	強塩基性 アルカリ 化合物	生 成 物	収 率 (%)	融 点 (°C)	元素分析値(%)			IR-ベクトル δ_{trans} ($CH=CH$)
								C	H	N	
3		C_6H_5OH	リフラス クス	$NaOCH_3$		92.5	25.65~ 25.70	81.01 (81.21)	4.66 (4.65)	4.30 (4.30)	962
4		"	"	$NaOC_2H_5$		98.0	17.65~ 17.75	83.51 (83.46)	4.79 (4.80)	—	960
5		"	"	$NaOC_2H_5$		98.5	17.45~ 17.55	90.60 (90.46)	4.92 (4.95)	4.60 (4.59)	960
6		DMF	室温	KOC_4H_9 (t)		90.5	13.40~ 13.50	88.68 (88.83)	7.14 (7.18)	3.98 (3.99)	960
7		"	"	$NaOC_2H_5$		93.0	16.35~ 16.45	93.79 (93.84)	6.15 (6.16)	—	960

つゞく

8		DMF	空器	$\text{NaOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$		8 5.0	133.5~ 134.5 (9425)	94.25 (9425)	5.74 (575)	—	9 6 0
9		"	"	$\text{KOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$		9 0.5	165.0~ 165.5 (8910)	89.01 (8910)	5.84 (585)	—	9 6 0
10		ジメチル アセチド	"	"		8 8.0	177.5~ 178.0 (9451)	94.50 (9451)	5.47 (549)	—	9 6 0
11		DMF	"	"		9 0.0	308.0~ 309.0 (9457)	94.48 (9457)	5.44 (543)	—	9 6 0
12		"	"	"		8 9.0	208.5~ 209.0 (9063)	90.60 (9063)	5.83 (584)	3.52 (352)	9 6 0

第1頁の続き

⑦発 明 者 川上とみ子
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

THIS PAGE BLANK (USPTO)